

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCTWORLD ORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C09J 4/00		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/33800
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 14. December 1995 (14.12.95)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/02047		(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 30. Mai 1995 (30.05.95)		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(30) Prioritätsdaten: P 44 20 151.6 9. Juni 1994 (09.06.94) DE			
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE).			
(72) Erfinder; und			
(75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): HUVER, Thomas [DE/DE]; Paul-Pieper-Strasse 10, D-40625 Düsseldorf (DE). FISCHER, Herbert [DE/DE]; Neustädter Weg 29, D-40229 Düsseldorf (DE). KLAUCK, Wolfgang [DE/DE]; Neuer Weg 30, D-40670 Meerbusch (DE).			

(54) Title: SINGLE-COMPONENT REACTION ADHESIVE**(54) Bezeichnung:** EINKOMPONENTIGER REAKTIONSKLEBSTOFF**(57) Abstract**

Described is a single-component adhesive made from a radical-polymerized olefinically unsaturated monomer (component B) and an air-activated initiator system (component A) and characterized in that the adhesive also contains isocyanate and/or silane groups. This makes a dual curing mechanism possible. The more rapid of the two curing reactions gives specific characteristics in the initial stage, e.g. high initial strength, high adhesive strength or high contact strength. The slower of the two reactions produces the definitive characteristics, e.g. final strength or resistance to heat.

(57) Zusammenfassung

Der einkomponentige Reaktionsklebstoff basiert auf einem radikalisch polymerisierbaren olefinisch ungesättigten Monomeren (Komponente B) und einem luftaktivierbaren Initiatorsystem (Komponente A) und ist dadurch gekennzeichnet, daß der Klebstoff zusätzlich Isocyanat- und/oder Silan-Gruppen enthält. Damit wird ein dualer Aushärtungsmechanismus ermöglicht. Durch die schnellere Reaktion wird ein bestimmtes Eigenschaftsprofil im Anfangsstadium erzielt, z.B. hohe Anfangsfestigkeit, Haftklebrigkei oder Kontaktklebrigkei. Durch die langsamere Reaktion wird dann das endgültige Eigenschaftsprofil erzeugt, z.B. Endfestigkeit, Wärmestandfestigkeit usw.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

- 1 -

"Einkomponentiger Reaktionsklebstoff"

Die Erfindung betrifft einen einkomponentigen Reaktionsklebstoff auf der Basis eines aeroben Klebstoffes.

Aerobe Klebstoffe sind bekannt. So werden z.B. in den DE 38 29 438 und DE 38 29 461 ethylenisch ungesättigte polymerisierbare Verbindungen beschrieben, die aufgrund der Gegenwart eines bestimmten Aktivatorsystems bei Zutritt von Sauerstoff polymerisieren. Das Aktivatorsystem besteht aus N-Alkyl-substituierten tertiären Arylaminen mit wenigstens einer α -ständigen aliphatischen CH-Bindung, z.B. Dimethylanilin oder Dimethyl-p-toluidin, einer im System löslichen Metallverbindung für die Trockenbeschleunigung ungesättigter Öle sowie einer Carbonsäure mit einem pK_s-Wert von 0,9 bis 7. Bevorzugte Trockenstoffe sind Metallverbindungen, die in mehreren Wertigkeitsstufen auftreten, insbesondere Metallverbindungen des Kobalts, Mangans oder Eisens. Bei den Carbonsäuren handelt es sich um monomere oder polymere Carbonsäuren, vorzugsweise ethylenisch ungesättigte Mono- oder Dicarbonsäuren wie Acrylsäure, Methacrylsäure und Maleinsäure. Anstelle der freien Carbonsäure kann auch ein hydrolysierbares Derivat eingesetzt werden, z.B. deren Anhydride.

In den deutschen Offenlegungsschriften DE 40 00 776 und DE 41 23 194 werden unter Luftabschluß lagerstabile radikalisch polymerisierbare Mehrstoffgemische aus olefinisch ungesättigten Verbindungen beschrieben, die Hydrazone als Starter enthalten. Die Hauptkomponente des Starters sind Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-

- 2 -

Hydrazone aliphatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer Aldehyde oder Ketone, die zur Ausbildung von Hydroperoxiden befähigt sind. Vorzugsweise enthält das Startersystem auch noch lösliche Metallverbindungen, wie sie zur Trocknung von ungesättigten Ölen verwendet werden, z.B. Verbindungen des Kupfers oder Mangans, insbesondere des 2- oder 3-wertigen Eisens. Ferner können noch Reduktionsmittel mit Beschleunigerwirkung für die radikalische Polymerisation vorliegen, z.B. Hydroxyketone.

In der DE 43 30 354 werden radikalisch polymerisierbare Zusammensetzungen aus olefinisch ungesättigten Verbindungen beschrieben, die bei Luftzutritt aufgrund der Gegenwart von bestimmten Furanonen polymerisieren. Auch hier wirken lösliche Metallverbindungen als Aktivator, insbesondere Eisen, Kobalt und Mangan.

Weitere aerobe Klebstoffe mit Dihydropyridinen im Startersystem sind in den Anmeldungen IE 91/741 und IE 91/742 der Firma Loctite beschrieben.

Diese bekannten aeroben Klebstoffe ergeben in kurzer Zeit brauchbare Verklebungen. Es gibt jedoch auch Anwendungen, bei denen höhere Festigkeiten sowohl am Anfang der Verklebung als auch nach der Aushärtung gefordert werden.

Die erfindungsgemäße Aufgabe besteht demnach darin, das Eigenschaftsniveau der aeroben Klebstoffe anzuheben, insbesondere bezüglich der Endfestigkeit, aber auch bezüglich der Frühfestigkeit.

Die erfindungsgemäße Lösung ist den Patentansprüchen zu entnehmen. Sie besteht im wesentlichen darin, daß der Klebstoff als weitere aktive Gruppen Isocyanat- und/oder Silan-Gruppen enthält. Diese zusätzlichen funktionellen Gruppen können entweder direkt chemisch

- 3 -

mit den radikalisch polymerisierbaren olefinisch ungesättigten Monomeren verbunden sein oder sie können davon unabhängige Verbindungen bilden. Im letzten Fall handelt es sich um Verbindungen, die von den Einkomponenten-Polyurethan-Klebstoffen bekannt sind. Hierbei handelt es sich um feuchtigkeitsvernetzende Systeme aus Polyisocyanaten. Sie werden üblicherweise aus höhermolekularen Polyolen mit einem stöchiometrischen Überschuß an Isocyanat hergestellt (so genannte Isocyanato-Polyurethane). Ebenfalls bekannt ist es, derartige Polyisocyanat-Verbindungen mit Alkoxyilan-Verbindungen zu den Alkoxyilan-terminierten Polyurethanen umzusetzen. Dabei können die NCO-Gruppen mehr oder weniger vollständig gegen Silangruppen ausgetauscht werden. Derartige Monomere sowie ihre Verwendung in reaktiven Klebstoffen ist bekannt.

Alkoxyilan-terminierte feuchtigkeitshärtende Polyurethane sind z.B. in der DE 36 29 237 beschrieben. Zu ihrer Herstellung werden zunächst OH-terminierte Di- und/oder Triole mit Diisocyanaten zu NCO-terminierten Polyurethanen mit einer NCO-Funktionalität von mindestens 2 umgesetzt. Danach wird ein Teil der NCO-Gruppen in aliphatischen Alkoholen zu einem Polyurethan mit einer NCO-Funktionalität von mindestens 1 und weniger als 2 umgesetzt. Schließlich werden die noch verbliebenen NCO-Gruppen mit Aminoalkyl-, Mercaptoalkyl- oder Epoxyalkyl-Alkoxyilanen umgesetzt.

Entsprechende feuchtigkeitshärtende Alkoxyilan-terminierte Polyurethane sind auch Gegenstand der DE 40 21 505. Die Silan-Verbindungen haben die allgemeine Formel



X ist dabei eine sekundäre Aminogruppe oder eine Alkoxygruppe mit 1 bis 10 C-Atomen. Bevorzugte Verbindungen sind: (β -Aminoethyl)trimethoxysilan, (γ -Aminopropyl)trimethoxysilan,

- 4 -

(β -Aminoethyl)methyldimethoxysilan, (γ -Aminopropyl)methyldimethoxysilan, (β -Aminopropyl)triethoxysilan, (γ -Aminopropyl)triethoxysilan, (β -Aminoethyl)methyldiethoxysilan und (γ -Aminopropyl)methyldiethoxysilan.

Weitere Einzelheiten zu den Polyolen, Polyisocyanaten und deren Umsetzung zu den Alkoxyilan-terminierten Polyurethanen sind den zitierten Offenlegungsschriften DE 40 29 505 und 40 29 504 zu entnehmen. Ihr diesbezüglicher Inhalt wird ausdrücklich auch zum Gegenstand dieser Anmeldung gemacht.

Auch die radikalisch polymerisierbaren olefinisch ungesättigten Monomeren sind bekannt (siehe z.B. die im Stand der Technik zitierten Dokumente sowie DE 43 40 239 und DE 43 40 095). Es handelt sich dabei im wesentlichen um Acrylat- oder Methacrylat-Verbindungen, Acrylnitril und Styrol sowie seine Derivate. Neben den niedermolekularen Monomeren kommen auch höhermolekulare in Frage, die ihrerseits durch eine Polyreaktion entstanden sind, z.B. acryltermierte Polyester. Bevorzugt sind Acrylsäure bzw. Methacrylsäure und deren Derivate wie Ester und Amide.

Zur Erzielung haftklebriger Eigenschaften werden Acrylsäureester besonders bevorzugt. Bei Einsatz geeigneter Monomeren erhält man eine Schicht mit kontaktklebrigen Eigenschaften.

Bei der Auswahl der konkreten Komponenten aus der Gruppe der radikalisch polymerisierbaren Monomeren, der luftaktivierbaren Initiatorsysteme, der Isocyanat- und der Silan-Verbindungen ist natürlich die Lagerstabilität zu beachten. So sind bei der Kombination von Hydrazon-Startern und Isocyanat-Nachhärtung lediglich tertiäre aliphatische Isocyanate zu verwenden, z.B. Umsetzungspro-

- 5 -

dukte von TMXDI. Bei den anderen Initiatorsystemen ohnen aktiven Wasserstoff ist keine derartige Beschränkung vorhanden.

Ähnlich sorgfältig müssen die Additive ausgesucht werden, also z.B. Stabilisatoren, Hilfsmittel und Füllstoffe. Die Auswahlregeln sind dem Klebstoffchemiker bekannt. Das gilt insbesondere für Katalysatoren für die NCO- oder Silan-Nachhärtung, z.B. Sn-Verbindungen.

Auf diese Weise gelingt es, lagerstabile einkomponentige Reaktionsklebstoffe herzustellen, die durch 2 verschiedene zeitlich versetzte ablaufende chemische Reaktionen aushärten. Durch die schnellere Reaktion wird ein bestimmtes gewünschtes vorläufiges Eigenschaftsprofil erzielt. Durch die langsamere zweite Reaktion (Nachhärtung) wird das Eigenschaftsniveau deutlich erhöht. Das gilt insbesondere für die Endfestigkeit, die Wärmestandfestigkeit, die Lösungsmittelbeständigkeit und die Wasserbeständigkeit. Die Lagerstabilität beträgt > 2 Monate. Sie wurde bestimmt, indem die Viskosität der Formulierungen überprüft wird.

Überraschenderweise wird bei Kombination der beiden Härtungsmechanismen ein schnellerer Festigkeitsaufbau beobachtet als bei Einsatz der zur Nachhärtung verwendeten Komponente alleine.

- 6 -

Folgende Beispiele sollen zur Verdeutlichung der Erfindung dienen:

I. Herstellung der Prepolymere:

- 1.) In einem 1-l-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Innenthermometer und Rückflußkühler werden unter Stickstoff 220 g (0,4 mol) CAPA 305 (Polycaprolactontriol der Fa. Solvay) und 293 g (1,2 mol) 1,3-Bis(1-isocyanato-1-methylethyl)-benzol (TMXDI, aliph. Diisocyanat der Fa. American Cyanamide) gemischt und für 2 h auf 110 °C erhitzt, bis der theoretische NCO-Gehalt von 9,83 % erreicht ist.
- 2.) In einer Apparatur wie unter 1) beschrieben, werden 616 g (0,15 mol) PPU 2404 (Makrotriol auf Basis Propylenoxid der Fa. DOW) und 110 g (0,45 mol) TMXDI gemischt und auf 110 °C erhitzt. Nach 1 h werden 0,05 % Dibutylzinndilaurat (DBTL) zugegeben und die Reaktionsmischung für weitere 2 h erhitzt, bis der theoretische NCO-Gehalt von 2,6 % erreicht ist.
- 3.) In einer Apparatur wie unter 1) beschrieben, werden 275 g (0,8 mol) Dianol 320 (propoxyliertes Bisphenol A der Fa. Akzo) und 293 g (1,2 mol) TMXDI gemischt und auf 100 °C erwärmt. Nach 1 h werden 0,05 % DBTL zugegeben und solange erhitzt, bis der theoretische NCO-Gehalt von 5,9 % erreicht ist.
- 4.) In einer Apparatur wie unter 1) beschrieben, werden 200 g (=,1 mol) PTHF 2000 (Polytetrahydrofurfuryldiol der Fa. BASF) vorgelegt und auf 80 °C erhitzt. Dazu werden 35 g (0,2 mol) 2,4-Toluendiisocyanat (Desmodur & 100 der Fa. Bayer) und 0,01 % DBTL zugegeben und solange erhitzt, bis der theoretische NCO-Gehalt von 3,58 % erreicht ist. Dann werden 35,4 (0,198 mol) 3-Aminopropyltrimethoxysilan zugegeben und solange erhitzt, bis der NCO-Gehalt < 0,1 % ist.

- 7 -

- 5.) In einer Apparatur wie Beispiel 1.) beschrieben, werden 390 g (1,6 mol) TMXDI und 186 g (1,6 mol) 2-Hydroxyethylacrylat gemischt und solange auf 85 °C erhitzt, bis der NCO-Gehalt den theoretischen Wert von 11,7 % erreicht hat.

II. Klebstoffformulierungen

(T = Gewichtsteile)

Klebstoffformulierung A

50 T silanterminiertes Prepolymer nach Beispiel 4
40 T Methylmethacrylat
10 T Methacrylsäure
5 T DHP (= Dihydropyridin)
350 ppm Fe(acac)₃ (= Acetylacetonat)

Klebstoffformulierung B

50 T silanterminiertes Prepolymer nach Beispiel 4
50 T Hydroxypropylmethacrylat
4 T Acetophenon-t-butylhydrazon
1,2 T Fe(acac)₃
750 ppm I₂

Klebstoffformulierung C

50 T NCO-haltiges Prepolymer nach Beispiel 1
50 T Benzylmethacrylat
4 T Acetophenon-t-butylhydrazon
1,2 T Fe(acac)₃
750 ppm I₂

- 8 -

Klebstoffformulierung D

38,5 T Dynacoll A 3151 (acrylterminierter Polyester der Fa.
Hüls)

38,5 T n-Butylacrylat

23 T NCO-haltiges Prepolymer nach Beispiel 1

4 T Acetophenon-t-butylhydrazon

1,2 T Fe(acac)₃

750 ppm I₂

Klebstoffformulierung E

38,5 T Dynacoll A 3151 (acrylterminierter Polyester der Fa.
Hüls)

38,5 T n-Butylacrylat

23 T NCO-haltiges Prepolymer nach Beispiel 2

4 T Acetophenon-t-butylhydrazon

1,2 T Fe(acac)₃

750 ppm I₂

Klebstoffformulierung F

38,5 T Dynacoll A 3151 (acryltermiminiertes Polyester der Fa.
Hüls)

38,5 T n-Butylacrylat

23 T NCO-haltiges Prepolymer nach Beispiel 3

4 T Acetophenon-t-butylhydrazon

1,2 T Fe(acac)₃

750 ppm I₂

- 9 -

Klebstoffformulierung G

38,5 T Dynacoll A 3151
38,5 T Phenoxyethylacrylat
23 T NCO-haltiges Prepolymer nach Beispiel 2
4 T Acetophenon-t-butylhydrazon
1,2 T Fe(acac)₃
750 ppm J₂

Klebstoffformulierung H

20 T Dynacoll A 3151
50 T n-Butylacrylat
30 T silanhaltiges Prepolymer nach Beispiel 4
4 T Acetophenon-t-butylhydrazon
1,2 T Fe(acac)₃
750 ppm J₂

Klebstoffformulierung I

30 T Dynacoll A 3151
50 T n-Butylacrylat
20 T silanhaltiges Prepolymer nach Beispiel 4
5 T 1-Phenyl-2-propyl-3,5-diethyl-1,2-dihydropyridin
5 T Methacrylsäure
50 ppm Fe(acac)₃

- 10 -

Beispiel J

26 T Dynacoll A 3151
26 T Prepolymer nach Beispiel 1
30 T n-Butylacrylat
17,5 T NCO-funktionelles Monomer nach Beispiel 5
4 T Acetophenon-t-butylhydrazon
1,2 T Fe(acac)₃
750 ppm J₂

Vergleichsbeispiele:

Beispiel K (nur aerobe Komponente)

50 T Dynacoll A 3151
50 T n-Butylacrylat
4 T Fe(acac)₃
750 ppm J₂

Beispiel L (nur Prepolymer mit NCO-Gruppen)

Verklebungen werden mit Prepolymer nach Beispiel 1 als feuchtigkeitshärtendem 1 K-Polyurethan-Klebstoff durchgeführt.

III. Allgemeine Herstellvorschriften für Klebstoffformulierungen:

In einem mit N₂ gefüllten Mehrhalskolben wird das Monomere vorgelegt und darin der inhibierende Stabilisator, die Metallverbindung und ggf. notwendige Additive gelöst, wobei auf Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit geachtet wird. Dann wird das NCO- oder silanfunktionelle Prepolymer zugemischt und die Lösung homogenisiert. Die homogene Mischung wird auf -196 °C abgekühlt, der Kolben auf 0,5 Torr evakuiert und anschließend auf Raumtemperatur erwärmt. Durch mehrmaliges Wiederholen dieses Gefrier/Tau-Zyklus wird restlicher Sauerstoff aus dem System entfernt. Nun wird die sauerstoffempfindliche Initiator-

- 11 -

Komponente zugegeben und wiederum wie oben entgast. Das Gemisch wird unter Inertgas aufbewahrt.

IV. Untersuchungen

Die Proben wurden hergestellt, indem der Klebstoff in einer Dicke von 100 µm auf den Prüfkörper aufgerakelt wurde. Nach einer Luftkontaktzeit von 20 Minuten wurden die zu verklebenden Teile gefügt und für 30 Sekunden mit einem Druck von 70 N/mm² zusammengepreßt. Nach der angegebenen Härtung wurde entweder die Zugscherfestigkeit oder die Oberflächenklebrigkeit untersucht. Dazu wurde der Klebstoff in einer Dicke von 100 µm auf einer PVC-Platte aufgerakelt und nach Luftkontakt sensorisch bewertet (+ = Tack, - = keine Klebrigkeits).

Die Zugscherfestigkeiten werden nach DIN 53281 an einschnittig überlappten (250 mm²) Proben bestimmt und in N/mm² angegeben.

Einzelheiten sind den nachfolgenden Tabellen zu entnehmen:

Tabelle 1

Beispiel	Zugscherfestigkeit (Fe/Fe)	
	nach 24 h	nach 10 d
A	10,5	12,2
B	11,7	12,5
C	7,6	10,1

- 12 -

Tabelle 2

Beispiel	Zugscherfestigkeit (Holz/Holz)		"Tack"	
	sofort	nach 1 d	nach 1 h	nach 1 d
D	0,1	1,1	+	-
E	0,1	0,6	+	-
F	0,1	2,6	+	-

Tabelle 3

Beispiel	Zugscherfestigkeit (Holz/Holz)	
	sofort	nach 7 Tagen
F	0,8	2,6
G	0,9	3,2
H	0,5	3,0
I	0,2	2,4
J	0,3	6,3
K	0,2	0,2
L	0	1,5

- 13 -

Patentansprüchen

1. Einkomponentiger Reaktionsklebstoff auf der Basis eines aeroben Klebstoffes mit einem luftaktivierbaren Initiatorsystems (Komponente A) und mit radikalisch polymerisierbaren olefinisch ungesättigten Monomeren (Komponente B), dadurch gekennzeichnet, daß der Klebstoff zusätzlich Isocyanat- und/oder Silan-Gruppen enthält.
2. Reaktionsklebstoff nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch Hydrazone oder Dihydropyridine als luftaktivierbare Initiatorsysteme.
3. Reaktionsklebstoff nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet durch Acrylsäure bzw. Methacrylsäure und deren Derivate wie Ester und Amide mit 1 bis 25 C-Atomen als Komponente B).
4. Reaktionsklebstoff nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß bei der radikalischen Polymerisation zunächst ein Haftklebstoff entsteht, insbesondere aus Acrylsäureestern mit 1 bis 25 C-Atomen.
5. Reaktionsklebstoff nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, gekennzeichnet durch Additive wie Stabilisatoren, Hilfsmittel Füllstoffe und Katalysatoren.
6. Reaktionsklebstoff nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, gekennzeichnet durch folgende Zusammensetzung
A) 0,2 bis 15, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-% an luftaktivierbarem Initiatorsystem,
B) 20 bis 99,6, vorzugsweise 40 bis 80 Gew.-% an radikalisch polymerisierbaren Monomeren,

- 14 -

- C) 0,2 bis 10, vorzugsweise 1 bis 7 Gew.-% an Isocyanat- und/oder Silan-Gruppen und
- D) 0 bis 50, vorzugsweise 0,01 bis 40 Gew.-% an Additiven, jeweils bezogen auf den Klebstoff insgesamt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No
PCT/EP 95/02047

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C09J4/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C09J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 502 733 (LOCTITE) 9 September 1992 cited in the application see page 4, line 29 - page 5, line 40 ---	1-6
P,X	EP,A,0 611 813 (LOCTITE) 24 August 1994 see page 4, line 11 - line 37 see page 6, line 1 - line 9 ---	1-6
P,X	WO,A,95 07304 (HENKEL) 16 March 1995 cited in the application see examples 6,7 & DE,A,43 30 354 ---	1,3-6
X	EP,A,0 078 994 (HENKEL) 18 May 1983 see page 9, line 5 - line 8 see page 11, line 12 - line 34 ---	1,3-6
	-/-	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

2

Date of the actual completion of the international search

7 August 1995

Date of mailing of the international search report

30.08.95

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Andriollo, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No
PCT/EP 95/02047

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 356 875 (HENKEL) 7 March 1990 cited in the application see example 1 see claim 1 & DE,A,38 29 438 ---	1,3-6
A	EP,A,0 261 409 (HENKEL) 30 March 1988 cited in the application & DE,A,36 29 237 -----	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 95/02047

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-0502733	09-09-92	AU-B-	646148	10-02-94
		AU-A-	1143992	10-09-92
		JP-A-	5105846	27-04-93
EP-A-0611813	24-08-94	NONE		
WO-A-9507304	16-03-95	DE-A-	4330354	09-03-95
DE-A-4330354	09-03-95	WO-A-	9507304	16-03-95
EP-A-0078994	18-05-83	DE-A-	3143945	11-05-83
		DE-A-	3207263	08-09-83
		DE-A-	3278243	21-04-88
		EP-A, B	0078995	18-05-83
		JP-C-	1681718	31-07-92
		JP-B-	3044111	04-07-91
		JP-A-	58084802	21-05-83
		JP-C-	1691473	27-08-92
		JP-B-	3054683	21-08-91
		JP-A-	58084803	21-05-83
		US-A-	4676858	30-06-87
EP-A-0356875	07-03-90	DE-A-	3829438	15-03-90
		AU-B-	627776	03-09-92
		AU-A-	4194389	23-03-90
		WO-A-	9002143	08-03-90
		EP-A-	0431026	12-06-91
		HK-A-	128694	25-11-94
		JP-T-	4500227	16-01-92
		KR-B-	9500035	07-01-95
		US-A-	5268436	07-12-93
DE-A-3829438	15-03-90	AU-B-	627776	03-09-92
		AU-A-	4194389	23-03-90
		WO-A-	9002143	08-03-90
		EP-A, B	0356875	07-03-90
		EP-A-	0431026	12-06-91
		HK-A-	128694	25-11-94
		JP-T-	4500227	16-01-92
		KR-B-	9500035	07-01-95

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 95/02047

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE-A-3829438		US-A-	5268436	07-12-93
EP-A-0261409	30-03-88	DE-A-	3629237	03-03-88
		DE-A-	3775676	13-02-92
		JP-A-	63068625	28-03-88
		US-A-	4857623	15-08-89
		ZA-A-	8706410	29-02-88
DE-A-3629237	03-03-88	DE-A-	3775676	13-02-92
		EP-A,B	0261409	30-03-88
		JP-A-	63068625	28-03-88
		US-A-	4857623	15-08-89
		ZA-A-	8706410	29-02-88

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/02047

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C09J4/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C09J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP,A,0 502 733 (LOCTITE) 9. September 1992 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 4, Zeile 29 - Seite 5, Zeile 40 ---	1-6
P,X	EP,A,0 611 813 (LOCTITE) 24. August 1994 siehe Seite 4, Zeile 11 - Zeile 37 siehe Seite 6, Zeile 1 - Zeile 9 ---	1-6
P,X	WO,A,95 07304 (HENKEL) 16. März 1995 in der Anmeldung erwähnt siehe Beispiele 6,7 & DE,A,43 30 354 ---	1,3-6
X	EP,A,0 078 994 (HENKEL) 18. Mai 1983 siehe Seite 9, Zeile 5 - Zeile 8 siehe Seite 11, Zeile 12 - Zeile 34 ---	1,3-6
		-/-

 Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 7. August 1995	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 30.08.95
---	---

Name und Postanschrift der internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Andriollo, G

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/02047

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP,A,0 356 875 (HENKEL) 7. März 1990 in der Anmeldung erwähnt siehe Beispiel 1 siehe Anspruch 1 & DE,A,38 29 438 ----	1,3-6
A	EP,A,0 261 409 (HENKEL) 30. März 1988 in der Anmeldung erwähnt & DE,A,36 29 237 -----	1-6

INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/02047

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP-A-0502733	09-09-92	AU-B- AU-A- JP-A-	646148 1143992 5105846	10-02-94 10-09-92 27-04-93
EP-A-0611813	24-08-94	KEINE		
WO-A-9507304	16-03-95	DE-A-	4330354	09-03-95
DE-A-4330354	09-03-95	WO-A-	9507304	16-03-95
EP-A-0078994	18-05-83	DE-A- DE-A- DE-A- EP-A, B JP-C- JP-B- JP-A- JP-C- JP-B- JP-A- US-A-	3143945 3207263 3278243 0078995 1681718 3044111 58084802 1691473 3054683 58084803 4676858	11-05-83 08-09-83 21-04-88 18-05-83 31-07-92 04-07-91 21-05-83 27-08-92 21-08-91 21-05-83 30-06-87
EP-A-0356875	07-03-90	DE-A- AU-B- AU-A- WO-A- EP-A- HK-A- JP-T- KR-B- US-A-	3829438 627776 4194389 9002143 0431026 128694 4500227 9500035 5268436	15-03-90 03-09-92 23-03-90 08-03-90 12-06-91 25-11-94 16-01-92 07-01-95 07-12-93
DE-A-3829438	15-03-90	AU-B- AU-A- WO-A- EP-A, B EP-A- HK-A- JP-T- KR-B-	627776 4194389 9002143 0356875 0431026 128694 4500227 9500035	03-09-92 23-03-90 08-03-90 07-03-90 12-06-91 25-11-94 16-01-92 07-01-95

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Int. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/02047

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE-A-3829438		US-A-	5268436	07-12-93
EP-A-0261409	30-03-88	DE-A- DE-A- JP-A- US-A- ZA-A-	3629237 3775676 63068625 4857623 8706410	03-03-88 13-02-92 28-03-88 15-08-89 29-02-88
DE-A-3629237	03-03-88	DE-A- EP-A, B JP-A- US-A- ZA-A-	3775676 0261409 63068625 4857623 8706410	13-02-92 30-03-88 28-03-88 15-08-89 29-02-88